

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der K. Ung. Franz-Josef
Universität in Szeged.

Direktor: Prof. Dr. Á. v. Kiss.

Zur Analyse der Extinktionskurven von Lösungen.

Von Á. v. Kiss.

1. Einleitung.

In zwei früheren Arbeiten (1) wurden die Fehlerquellen der photographischen Spektralphotometrie in Allgemeinen diskutiert, weiterhin die in dem hiesigen Institute zur Aufnahme der Absorptionsspektren von gelösten Stoffen benützte Zusammenstellung besprochen. Dieser Teil der Arbeit bedarf einstweilen keine Ergänzung.

Bei Lösungen mit komplexbildenden Ionen, noch eher bei Mischlösungen können die Absorptionsspektren der einzelnen Komponenten der Lösung erst nach der Analyse der gemessenen Extinktionskurven erhalten werden.

Da zur Aufklärung der Konstitution von Elektrolytlösungen in den hiesigen Institute ausgedehntere Untersuchungen in Gange sind, so werden die Methoden der Kurvenanalyse ständig benützt. So haben ich es für nötig gehalten die Grundlinien dieses Verfahrens kurz zu besprechen.

2. Allgemeine Anmerkungen.

Der molare Extinktionskoeffizient ϵ eines Elektrolyten bei einer Wellenlänge ist definiert durch das Beer-Lambertische Gesetz:

$$E = (\log J_0/J)/d = \epsilon c \quad \text{bzw.} \quad \epsilon = (\log J_0/J)/cd. \quad . \quad . \quad . \quad 1.$$

Hier bedeuten J_0 bzw. J die Intensitäten des ungeschwächten bzw. geschwächten Lichtes, c die Konzentration des Elektrolyten in Grammoll pro Liter Einheiten, d die Schichtdicke der Lösung in cm. E ist die auf 1 cm Schichtdicke bezogene Extinktion der Lösung.

gen und den damit verbundenen Schwingungen entsprechenden Banden werden auf die Wirkung der Nachbarmoleküle noch folgender Weise verändert.

Für ein absorbierendes Molekül, bzw. Ion und ein Nachbarmolekül, bzw. Ion kann man Potentialkurven konstruieren. Die Anzahl der Moleküle, die das gleiche Potential haben, hängt nach einer Verteilungsfunktion von der Temperatur ab. Die Potentialkurven die die Grösse der Quantenenergie der Elektronensprünge regeln, werden von den Nachbarmolekülen, bzw. von Ionen in dem angeregten, bzw. in dem Grundzustande verschiedener Weise geändert. Dadurch werden die einzelnen Banden derweise verbreitert und verwischt, dass ein aus wenigen und breiten Banden bestehendes, kaum strukturiertes Spektrum entsteht. So sind selbst die Bezugsspektren komplizierter Weise abgeänderten Gasspektren aufzufassen.

In der Lichtabsorption können verschiedene Elektronen des absorbierenden Stoffes beteiligt sein. Bei komplizierteren Verbindungen kann man oft nicht angeben, welche Elektronenübergänge gewissen Banden entsprechen. Das Verhalten der Absorptionsbanden gegenüber den Lösungsmiteleinflüssen kann, wie gezeigt wird, in gewisser Hinsicht auf diese Frage einen Aufschluss geben.

Die möglichen Elektronensprünge bestehen oft in der Lösung der unpolaren bzw. der koordinativen Bindung, allgemein in der Abdissoziation von gewissen Bestandteilen des komplexen Ions, bzw. Moleküls. Da in solchen Fällen in dem oberen Energiezustande keine Quantelung existiert, sondern der Übergang mit jeder Energie möglich ist, so entsteht ein strukturloses, kontinuierliches Absorptionsband. Die Dissoziation in Molekülrumpf und Elektron, das Entstehen des Elektronenaffinitätsspektrums gehört zu dieser Gruppe (5).

Scharfe Banden des Lösungsmittelspektrums weisen darauf hin, dass die beiden Bahnen des, die Lichtabsorption verursachenden Elektronensprungs so geschützt im Innern der Elektronenhülle des komplexen Ions, bzw. Moleküls liegen, dass die Beeinflussung derselben durch die Nachbarmolekülen, bzw. Ionen sehr klein ist. Dies hat Scheibe (6) bei den seltenen Erden und wir bei CoCl_2 in konzentrierter Salzsäure beobachtet (7).

Breitere Banden mit mehreren Maxima oder mit Ausbuchtungen und Wendepunkten entstehen häufig durch Überlagerung der Banden von verschiedenen Elektronensprüngen. Der Nachweis dieser Überlagerung gelingt manchmal derweise, dass die Teilbanden gegenüber den Lösungsmiteleinflüssen ein verschiedenes Verhalten aufweisen (6, 8).

4. Die kontinuierlichen und diskontinuierlichen Änderungen des Lösungsspektrums.

Die Bezugsspektren der Elektrolyten, bzw. der Ionen erleiden in ihren konzentrierteren Lösungen, allgemein in verschiedenen Lösungsmitteln kontinuierlichen und diskontinuierlichen Änderungen. Die kontinuierlichen Änderungen bestehen in der Verschiebung, bzw. Deformation der Banden des Bezugsspektrums. Die diskontinuierlichen Änderungen bedeuten das Auftreten von neuen, aus dem Bezugsspektrum fehlenden Banden (9).

Als Ursachen der kontinuierlichen Änderungen gelten eine Art Stark-Effekt, die Polarisierung und die Deformation der Ionen, weiterhin die Änderung des Grades der physikalischen Hydratation, bzw. Solvatation.

In stark verdünnten Lösungen sind die Ionen von den Lösungsmittelmolekülen vollständig umgeben, d. h. sie sind vollständig hydratisiert, bzw. solvatisiert. Die Bezugsspektren charakterisieren also diesen Zustand der Ionen. Ausserdem werden die Ionen noch von einer Hülle der entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben. Die Wirkungen dieser Ionenhülle äussern sich erst bei grösseren Konzentrationen.

Im elektrischen Felde der Fremdionen, werden die Absorptionsbanden des absorbierenden Ions durch eine Art Stark-Effekt verbreitert. Die Lage der Maxima bleibt dabei allgemein unverändert (8a).

Durch die Ionenhülle wird die Solvat-, bzw. Hydrathülle zusammengepresst. Weiterhin wirkt die Ionenhülle an das Zentralion polarisierend und deformierend. Dadurch werden die Banden des Bezugsspektrums verbreitert und verschoben (10). Die Gesamtheit dieser Wirkungen reicht aber nicht aus zur Erklärung der beobachteten Effekte. Nach Kortüm (2) spielt

die Änderung des Grades der Hydratation, bzw. der Solvata-tion eine wichtige Rolle.

Ein wichtiges Kriterium der Gesamtheit dieser Wirkungen ist, dass die Banden des Bezugsspektrums ohne bedeutendere Höhenänderung nach langen, bzw. nach kurzen Wellen verschoben werden.

Die diskontinuierlichen Änderungen werden von solchen Konstitutionsänderungen des Chromophors verursacht, bei welchen die Zusammensetzung der Koordinationszohne geändert wird. (12). Als solche können wieder die Dehydratation, bzw. die Desolvatation, weiterhin die Komplexbildung gelten.

In konzentrierten Lösungen können im Verbande mit der Dehydratation, bzw. Desolvatation Ionenassoziationen im Sinne von Bjerrum (13) entstehen. Die assoziierenden Ionen sind aber noch in dem Masse voneinander unabhängig, dass sie ihre eigene Elektronenkonfigurationen beibehalten. Die Elektronenbahnen der absorbierenden Ionen werden aber deformiert und dadurch auch die charakteristischen Banden der assoziierenden Ionen verbreitert, eventuell verschoben. (3c, 5a, 14, 15). Diese Änderungen können also noch in die Gruppe der kontinuierlichen Änderungen eingereiht werden.

Bei fortschreitender Ionenassoziation können Komplexe auch durch unpolare Bindung gebildet werden. In diesem Falle erleiden die Elektronenkonfigurationen der sich vereinigenden Ionen Änderungen. Demzufolge treten solche neue Banden auf, welche die assoziierenden Ionen vor der Vereinigung nicht gehabt haben. Zwischen diesen Grenzfällen hat man sich eine kontinuierliche Reihe von Übergängen vorzustellen (13b, 16).

Werden in der Koordinationszohne eines Ions die Lösungsmittelmoleküle nacheinander mit anderen Molekülen, oder mit verschiedenen Ionen ersetzt, so erhält man auch neue Banden.

In konzentrierten Lösungen werden die Ionen teilweise desolvatisiert, bzw. dehydratisiert. Solange die koordinativ gebundenen Lösungsmittelmoleküle unangetastet bleiben, verursachen die Desolvatation, bzw. Dehydratation nur Bandenverschiebungen, bzw. Bandenverbreiterungen, die aber unter Umständen sehr beträchtlich sein können. Sind die genannten Vorgänge so weit fortgeschritten, dass dadurch auch die Anzahl der koordinativ gebundenen Lösungsmittelmoleküle (die

chemische Hydratation, bzw. Solvatation) geändert werden, so entstehen neue Banden. So spielen die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Ion bei den kontinuierlichen und auch bei den diskontinuierlichen Änderungen der Absorptionsspektren von Elektrolyten eine wichtige Rolle.

Die kontinuierlichen, bzw. diskontinuierlichen Änderungen werden davon abhängen, welcher Weise die betreffenden Banden des Spektrums entstanden sind. Die Elektronenaffinitätsspektren werden nur die kontinuierlichen Änderungen aufweisen. Die Dissoziationsbanden und Lockerungsbanden weisen beide Effekte auf. Die diskontinuierlichen Änderungen derweise, dass durch die Konstitutionsänderung neue Dissoziations-, bzw. Lockerungsvorgänge möglich sind. Derweise können, wie erwähnt wurde, die in der Lichtabsorption beteiligten Elektronen festgestellt werden.

Da allgemein bei allen Ionen alle beiden Effekte gleichzeitig vorkommen können, stösst man oft an sehr verwickelte Verhältnisse, (17) Es wäre eine Aufgabe der Analyse der Extinktionskurven diese Wirkungen nebeneinander nachzuweisen, bzw. auseinander zu holen. Dies ist aber beim jetzigen Stande unseres Wissens eine kaum lösbare Aufgabe.

Atomionen bei welchen die äusserste Elektronenschale keine Edelgasschale bildet, wirken auf die Nachbarionen, bzw. Moleküle stärker deformierend, als solche, mit einer Edelgasschale. Bei den erstgenannten werden die kontinuierlichen Änderungen stärker hervortreten. Von den zusammengesetzten Ionen werden wieder die asymmetrischen stärker beeinflusst, als die symmetrisch gebauten. Gerade diese Typen der Ionen neigen aber wegen der Deformierbarkeit zur Komplexbildung (16). So gehen alle beiden Effekte Hand in Hand.

5. Die Extinktionskurven von Mischlösungen.

In konzentrierten Lösungen von nicht idealen starken Elektrolyten können verschieden zusammengesetzte Ionenassoziationen, komplexe Ionen oder Moleküle vorhanden sein. Da wir von der Anzahl und Konzentration der in der Lösung vorkommenden Ionen-, bzw. Molekelarten nicht orientiert sind, benützen wir beim Zeichnen der Extinktionskurven die nach

des Perchlorates, im Falle 2 des Metallsalzes. Wenn das komplexbildende Kation bis 200 $m\mu$ keine merkbare Extinktion aufweist, so bedeutet c in beiden Fällen die Konzentration des Komplexbildenden Anions. Aus dem Konzentrationsgange der ϵ -Kurven kann Folgendes herausgelesen werden.

Entsteht im Falle 1, bzw. 2 ein einheitliches Monokomplex, bzw. ein koordinativ gesättigtes Komplex, so konvergieren die nach der Formel 1 erwähnter Weise berechneten ϵ -Kurven der Mischlösung mit der Zunahme der Perchlorat, bzw. mit der Neutralsalz-, oder Säurekonzentration zu einer Grenzlage (3c, 18).

Wird durch die Konzentrationsänderung das Gleichgewicht nur zwischen zwei Verbindungen verschoben, und haben die zwei Stoffe an gewissen Stellen des Spektrums gleiche Extinktionen, so weisen die in verschieden konzentrierten Lösungen gewonnenen ϵ -Kurven an diesen Stellen des Spektrums konstante Schnittpunkte auf (19). In konzentrierten Lösungen von starken Elektrolyten trifft dies aber nur insofern zu, als die Absorptionsspektren der zwei Verbindungen durch den Stark Effekt, bzw. durch die Ionendeformation in den verschieden konzentrierten Lösungen an den Stellen von gleicher Extinktion merklich nicht geändert werden (20).

In diesen Fällen kann man die ϵ_x -Kurve des Komplexes nach der Kurvenanalyse ermitteln.

Ändert sich das Absorptionsspektrum der Mischlösung ständig mit der Konzentration der erwähnten Stoffe, so ist die Umwandlung bei den grössten erreichbaren Konzentrationen des im Überschusse benützten Komponenten noch nicht vollständig, oder die gebildeten Komplexe vereinigen sich zu mehrkernigen Komplexen. (18b). In diesem Falle verspricht die Kurvenanalyse nicht viel.

6. Die Zuordnung der Banden an gewissen Komplexen.

Die neuen, in den Bezugsspektren der Lösungskomponenten nicht vorhandenen Banden, weisen an das Vorhandensein von neuen Ionen-, bzw. Molekelarten in der Lösung hin. Die Konstitution derselben wird aber allgemein offen gelassen. Sie muss erst mit anderen physikalisch-chemischen Methoden auf-

geklärt werden. Beim jetzigen Stande unseres Wissens über Lichtabsorption und Konstitution der Lösungen von anorganischen Verbindungen hat man einstweilen nur in einigen Fällen Anhaltspunkte dafür, wo die Banden der Komplexe von bestimmter Zusammensetzung zu suchen sind. So hat z. B. Fromherz (18c) bei den koordinativ gesättigten Haloidkomplexen der Schwermetalle eine Gesetzmässigkeit gefunden.

Eine Methode nach welcher aus dem Konzentrationsgange der E-Werte die Zusammensetzung des Komplexes unter Umständen bestimmt werden kann, ist die Folgende.

Die Bildung eines Komplexes geht allgemein der stöchiometrischen Gleichung gemäss vor sich:



Wenn die früheren Bezeichnungen beibehalten die Konzentrationen des Kathions, des Anions und des Komplexes mit a, b und x bezeichnet werden, so kann die Formel 5 geschrieben werden:

$$E = \varepsilon_1 (a-mx) + \varepsilon_2 (b-nx) + x\varepsilon_x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6.$$

Diese Gleichung ist aber undefiniert, da neben ε_x und x einstweilen auch m und n unbekannt sind. Die Bestimmung von ε_x und x wird später besprochen. Jetzt möchten wir zeigen, wie m und n ermittelt werden können.

Das Massenwirkungsgesetz an die stöchiometrische Gleichung (1) angewendet erhält man:

$$K = x/(a-mx)^m(b-nx)^n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7.$$

Wenn ε_1 und ε_2 neben ε_x vernachlässigt werden können, so kann die Gleichung 6 geschrieben werden:

$$E = x\varepsilon_x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8.$$

Aus den Gleichungen 7 und 8 erhält man:

$$K\varepsilon_x/E = 1/(a-mx)^m(b-nx)^n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9.$$

Wen $a \gg b$, bzw. $b \gg a$, so erreicht man, dass nur solche Komplexe entstehen, bei welchen $n = 1$, bzw. $m = 1$ ist. So bestehen im Sinne der Gleichung 9 angenähert die Beziehungen:

$$\varepsilon_x K b / E - K = 1/a^m \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_x K a / E - K = 1/b^n \quad . \quad . \quad 10.$$

der Assoziation, bzw. Komplexbildung berechnen. Mit den x -Werten können wieder die K_c -Werte der stöchiometrischen Gleichungen (2) und (3) berechnet werden. Die erhaltenen K_c -Werte werden aber einen Konzentrationsgang aufweisen, da das Konzentrations-Massenwirkungsgesetz bei Lösungen von starken Elektrolyten nicht gültig ist.

Sind die ϵ_x -Kurven im Falle 1, bzw. 2 schon bekannt, so kann man versuchen den Assoziationsgrad, bzw. den Grad der Komplexbildung auch in reinen konzentrierten Lösungen des betreffenden Metallsalzes zu berechnen. Die Vorbedingung dieser Arbeit ist, dass man es mit dem gleichen Komplex zu tun habe, als im Falle 1, bzw. 2. Da die Gleichungen nach den Formeln 11 und 12 leicht zu haben sind, sehe ich von deren Wiedergabe ab.

Geht die Komplexbildung in mehreren Stufen vor sich, so stösst man an verwickeltere Verhältnisse. Der Kürze wegen sehe ich von deren Besprechung ab.

Im Besitze des Absorptionsspektrums eines Elektrolyten kann die Gleichung

$$E = \varepsilon(C-X) + X\varepsilon_x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 17.$$

zur Ermittlung des Absorptionsspektrums seiner unbekannten Verunreinigung benützt werden. Zu diesem Zwecke zeichnet man die E- und ε -Kurven. Wenn $c < 1$, so läuft die E-Kurve an solchen Stellen des Spektrums, wo die Extinktion der Verunreinigung zu vernachlässigen ist, tiefer, als die ε -Kurve. Angenommen, dass an der tiefsten Stelle der E-Kurve die Verunreinigung keine merkbare Absorption aufweist, besteht die Beziehung:

$$E = \varepsilon(c-x) \quad \text{bzw.} \quad x = (\varepsilon c - E)/E \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 18.$$

Im Besitze von x können die ε_x -Werte nach der Formel 17 berechnet und mit diesen Werten kann die Absorptionskurve der Verunreinigung gezeichnet werden.

Ist $c > 1$, so ist angemessen erst nach der Formel

$$E = \varepsilon' c . . . , \quad 19.$$

ε' zu berechnen. Da $c > c-x$ ist, so läuft die ε' -Kurve tiefer, als die ε -Kurve. Für die tiefste Stelle der ε' -Kurve besteht wieder die Gleichung 18.

Es kommt oft vor, dass das Absorptionsspektrum eines Stoffes wegen seiner Umwandlung während der Aufnahme rein nicht erhalten werden kann. In diesem Falle nimmt man das Absorptionsspektrum des Stoffes in verschiedenen Zeiten nach der Bereitung der Lösung auf. Wenn die in verschiedenen Zeiten erhaltenen E-Werte als Ordinaten gegen die Zeit als Abszisse aufgetragen werden, so erhält man durch graphische Extrapolation bei der Zeit Null den richtigen E-Wert. Mit E kann man nach der Formel 1 ε berechnen.

An solchen Stellen des Spektrums, wo E mit der Zeit ständig abnimmt, kann man $x\varepsilon_x$ neben $\varepsilon(c-x)$ vernachlässigen. So gestattet die Formel 18 die Berechnung von x. Im Besitze von x können wieder nach der Formel 17 die ε_x -Werte berechnet werden. D. h. man kann so das Absorptionsspektrum des sich umwandelnden Stoffes, wie auch seines Umwandlungsproduktes zeichnen.

Ist das Absorptionsspektrum des Umwandlungsproduktes bekannt, so zeichnet man die ε_x -Kurve des Umwandlungsproduktes und die E-Kurve der Lösung. An solchen Stellen des Spektrums, wo ε neben ε_x zu vernachlässigen ist, läuft die E-Kurve tiefer, als die ε_x -Kurve. Für die tiefste Stelle der E-Kurve besteht die Beziehung:

$$E = x\varepsilon_x \quad \text{bzw.} \quad x = E/\varepsilon_x \quad 20.$$

Im Besitze von x kann man nach der Formel 17 ε berechnen, bzw. mit diesen Werten die ε -Kurve des zersetzlichen Stoffes zeichnen. Bei rascher Umwandlung müssen die Aufnahmen wieder in gleichen Zeiten nach der Bereitung der Lösungen gemacht werden.

Liegen mehrere Verunreinigungen vor, so erhält man diese zukommenden Absorptionsspektren in einer Extinktionskurve vereinigt. Entstehen während der Umwandlung des Stoffes mehrere Zwischenverbindungen, so ist die Kurvenanalyse verwickelter (21). Da solche Spezialfälle allgemein schwer zu behandeln sind, so sehe ich von deren Besprechung ab.

8. Die Genauigkeit und die Fehlerquellen der Kurvenanalyse

Die Fehlergrenze für die photographisch ermittelten Extinktionskoeffizienten beträgt allgemein 1—4 % für einen Messpunkt. Bei den mit dem König-Martens-schen Spektralphotometer gemessenen Werten ist sie im Grün 1—5 %, im Rot und Violett 4—10 %. Für die Bestimmung der Lage der Maxima beträgt der Fehler allgemein 0,5 m μ . Die Grenze der Messgenauigkeit auf der Platte dürfte im Allgemeinen 1/1000 mm sein. Bei einer Dispersion des Spektrographen von x Å pro mm, ist die Grenze der Messgenauigkeit höchstens $x/1000$ Å.

Es ist schwer über die Genauigkeit der mit Kurvenanalyse erhaltenen Daten Bestimmtes zu sagen. Sie gibt zuverlässige Daten nur in denjenigen Gebieten, des Spektrums, wo ϵ_x von ϵ_1 und ϵ_2 genug verschieden sind. Die Genauigkeit der an solchen Stellen durch die Kurvenanalyse erhaltenen ϵ_x -Werte wird allgemein zwischen 5—15 % schwanken.

Im Sinne des im Kapitel 4 Gesagten ist es evident, dass die nach der Kurvenanalyse erhaltenen ϵ_x -Werte nur insofern richtig sind, als die in verdünnten Lösungen erhaltenen Bezugsspektren in konzentrierten Lösungen durch die kontinuierlichen Änderungen merklich nicht beeinflusst werden. Dies trifft aber allgemein nicht zu (2, 11, 20, 22). Im Gegenteil werden die einzelnen Banden eines Bezugsspektrums durch die kontinuierlichen Änderungen, wenn auch die Konstitution des absorbierenden Stoffes unverändert bleibt, ganz spezifisch geändert. Da die kontinuierlichen und diskontinuierlichen Änderungen einstweilen voneinander nicht zu trennen sind, wird alles an die Rechnung der diskontinuierlichen Änderungen getragen. Den dadurch begangenen Fehler können wir keiner Weise abschätzen. Ohne irgendwelche Begründung wird allgemein angenommen, dass er vernachlässigt werden kann.

9. Zur Aufsuchung von Bandenserien.

Die Zerlegung von breiten Banden der Lösungsspektren an solchen einzelnen Banden, die an gewissen Gesetzmässigkeiten unterordnet sind, ist wiederholt versucht worden (23). Da solche Banden verschiedener Weise zerlegt werden können,

21 symmetrische Banden erhält. Demgegenüber zeigen die Banden am meisten einen steileren Abfall nach Rot und einen allmählicheren Abfall nach Violett. Dies steht im Zusammenhange mit dem Verlaufe der Potentialkurven des angeregten, bzw. des Grundzustandes.

Findet man in einem Absorptionsspektrum zwischen gewissen Bandenpaaren innerhalb der Messgenauigkeit konstante Schwingungszahldifferenzen, so bieten diese den Ausgangspunkt für eine Einordnung der Banden. Gesetzmässigkeiten sind aber nur bei freistehenden Banden zu beobachten. Bei verschmolzenen Banden wird aus folgenden Gründen Vorsicht angeraten.

Solange zwei Banden zueinander näher liegen, als ihre Halbwertsbreite, verschmelzen sie sich zu einer Bande. Die Zusammengesetztheit der Bande verrät sich erst bei grösserer Distanz. Weiterhin nähern sich wegen der geometrischen Addition die Köpfe nahe beieinander liegenden Banden. Auf diesen Umstand muss man bei der Bestimmung der Lage von breiten Banden achten.

Die Vorbedingung der Erfassung von Gesetzmässigkeiten ist die genaue Messung. Da die Gesetzmässigkeiten sich in Schwingungszahlen zeigen, so kommt es dabei an die Schwingungszahlgengenauigkeit an. Bei gleicher Wellenlängengenauigkeit hat man im Ultraviolett in Schwingungszahlen die 20—50fachen Abweichungen als im Rot. So muss im Ultraviolett die Messgenauigkeit weiter getrieben werden.

Wenn die Form der Absorptionsbande bei verschiedener Zusammensetzung der Mischlösung konstant bleibt, so ist das betreffende Bandenmaximum ein Mass der Konzentration der absorbierenden Ionen, bzw. Komplexe. Im Falle der Gestaltsänderung der Banden kann der Flächeninhalt derselben, im Sinne der klassischen Elektrodynamik (24), als ein Mass der Resonatoren angesehen werden. Bei scharfen Banden ist die Fläche angenähert (25)

$$F = \varepsilon_{\max} \lambda_{\max} h \dots \dots \dots 23.$$

Hier bedeutet h die Halbwertsbreite in Schwingungszahlen.

Die Bestimmung der Fläche kann einfach derweise erfolgen, dass die ε -Werte gegen den Schwingungszahlen an ein

gleichmässig dickes Papir aufgetragen werden und das ausgeschnittene Kurvenstück gewogen wird.

Wenn die Fläche der Banden von der Übergangswahrscheinlichkeit nicht abhängig wäre, so hätte man in dem Flächeninhalt ein leicht bestimmbares Mass der Anzahl der absorbierenden Ionen, bzw. Komplexe, in Mischlösungen. So ist aber beim Verwerten der diesbetreffenden Daten grosse Vorsicht angeraten.

Bei den nicht komplexbildenden Ionen, wenn die Anzahl derselben konstant gehalten wird, kann die Änderung des Flächeninhaltes mit der Konzentration der zu der Lösung zugesetzten Fremdionen als ein Mass der Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit angesehen werden. So spielt der Flächeninhalt der Absorptionsbanden in der Analyse der Extinktionskurven eine wichtige Rolle.

Literatur.

1. Á. v. Kiss und M. Gerendás, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Seged. 4 (1934—35) 275. 5 (1936—37) 153.
2. G. Kortüm, Z. phys. Chem. (B) 30 (1935) 317.
3. a) K. Fajans, Naturw. 11 (1923) 165. Z. Kristall. 66 (1923) 321. b) H. Fromherz und W. Menschik, Z. phys. Chem. (B) 3 (1929) 1. c) H. Fromherz und Kun Hau Lih, Z. phys. Chem. (A) 153 (1931) 321.
4. H. Ley, Z. anorg. allg. Chem. 173 (1928) 287. Z. phys. Chem. (B) 6 (1928) 240.
5. a) G. Scheibe, Z. Elektrochem. 34 (1928) 497. Z. phys. Chem. (B) 5 (1929) 355. b) J. Frank und G. Scheibe, Z. phys. Chem. Haber Band (1928) 22.
6. G. Scheibe, Ber. deutsch. Chem. Ges. 58 (1925) 598.
7. Á. v. Kiss und M. Gerendás, Z. phys. Chem. Im Druck.
8. a) R. Samuel, Z. phys. Chem. (B) 22 (1933) 43. b) R. Samuel, Z. Physik. 70 (1931) 43.
9. Á. v. Kiss, Magy. Chem. Foly. 42 (1936) 185.
10. a) G. Scheibe, und E. Lederle, Z. physik. Chem. (B) 6 (1929) 247. b) E. Lederle, Z. phys. Chem. (B) 10 (1930) 121.
11. G. Kortüm, Z. phys. Chem. (B) 31 (1935) 137. 33 (1936) 1. 243. 34 (1936) 255.
12. Á. v. Kiss, Z. anorg. allg. Chem. 226 (1926) 141.
13. N. Bjerum, Kong. Dansk. Vidensk. Medd. Math. Phys. Kl. 7 (1926) 3. Ergebn. exakt. Naturw., J. Springer, Berlin. 5 (1926) 125.
14. G. Scheibe, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 59 (1926) 1321.

15. a) *H. Fromherz* und *W. Menschik*, *Z. phys. Chem.* (B) 7 (1930) 439. b) *H. Diamond* und *H. Fromherz*, *Z. phys. Chem.* (B) 10 (1930) 289.
16. *K. Fajans*, *Z. Elektrochem.*, 34 (1928) 502.
17. *H. v. Halban*, *Z. Elektrochem.* 34 (1928) 489.
18. a) *H. Fromherz*, und *Kun Hau Lih*, *Z. phys. Chem.* (A) 167 (1933) 103. b) *E. Doelemann* und *H. Fromherz*, *Z. phys. Chem.* (A) 171 (1934) 353. c) *H. Fromherz*, und *H. J. Walls*, *Z. phys. Chem.* (A) 178 (1936) 1.
19. a) *F. Weigert*, *Optische Methoden der Chemie*, Akad. Verlagsg. Leipzig (1927) 185. b) *H. v. Halban* und *J. Eisenbrand*, *Z. phys. Chem.* (A) 132 (1928) 401, 433.
20. *Á. v. Kiss*, und *M. Gerendás*, *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Seged.* 4 (1934—35) 124.
21. *R. Tschuhida*, *Bull. Soc. Chem. Japan* 11 (1926) 721.
22. *Á. v. Kiss*, *P. Boér* und *M. Gerendás*, *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Seged.* 4 (1934—35) 259.
23. a) *A. Hagenbach* und *R. Percy*, *Helv. Chem. Acta* 5 (1922) 454. b) *W. R. Brode*, *Proc. Roy. Soc. London* (A) 118 (1928) 256. c) *W. R. Brode* und *A. Morton*, *Proc. Roy. Soc. London* (A) 120 (1928) 21. d) *A. Mead*, *Trans. Faraday Soc.* 30. (1934) 1052.
24. *W. Vogt*, *Elektro und Magnetooptik*, Leipzig 1908.
25. *C. Früchtbäuer* und *G. Joos*, *Phys. Z.* 23 (1922) 73. Eine bessere Näherung hat *A. Smakula*, *Z. Physik.* 59 (1930) 602. angegeben.

Szeged (Ungarn) Mai, 1937.